

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009328493

WPI Acc No: 1993-021956/ 199303

XRPX Acc No: N93-016859

**Electrophotographic toner compsn. - comprises toner particles contg. polyester based binder, colourant, amorphous titania and hydrophobic silica**

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 4348354 | A    | 19921203 | JP 91137048 | A    | 19910514 | 199303 B |
| JP 2995500 | B2   | 19991227 | JP 91137048 | A    | 19910514 | 200006   |

Priority Applications (No Type Date): JP 91137048 A 19910514

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|            |   |   |  |              |  |
|------------|---|---|--|--------------|--|
| JP 4348354 | A | 5 |  | G03G-009/087 |  |
|------------|---|---|--|--------------|--|

|            |    |   |  |              |                                  |
|------------|----|---|--|--------------|----------------------------------|
| JP 2995500 | B2 | 4 |  | G03G-009/087 | Previous Publ. patent JP 4348354 |
|------------|----|---|--|--------------|----------------------------------|

Abstract (Basic): JP 4348354 A

Compsn. comprises toner particles of an average grain size of up to 9 microns contg. at least a polyester-based binder resin(s), a colourant(s), fine particles of amorphous titania surface-treated with a coupling agent(s) and a fine powder of hydrophobic silica.

The titania particles pref. have an average grain size of up to 30nm. Available hydrophobicity-giving agents include silane, titanium, aluminate, zirconia and silicon type coupling agents. The silica may be prep'd. by a wet or a dry method. Preferable polyester resins include linear polyesters consisting of a polycondensate based on bisphenol A and an aromatic polycarboxylic acid(s), such as a terephthalic acid-bisphenol A ethylene oxide adduct-cyclohexane dimethanol linear polyester.

USE/ADVANTAGE - The compsn. reduces the adhesion of a sensitive material to the toner, has a good cleaning property, prevents scattering of the toner, stabilises the charging of the developer and achieves high reproducibility of images.

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; COMPOSITION; COMPRISE; TONER; PARTICLE; CONTAIN; POLYESTER; BASED; BIND; COLOUR; AMORPHOUS; TITANIA; HYDROPHOBIC; SILICA

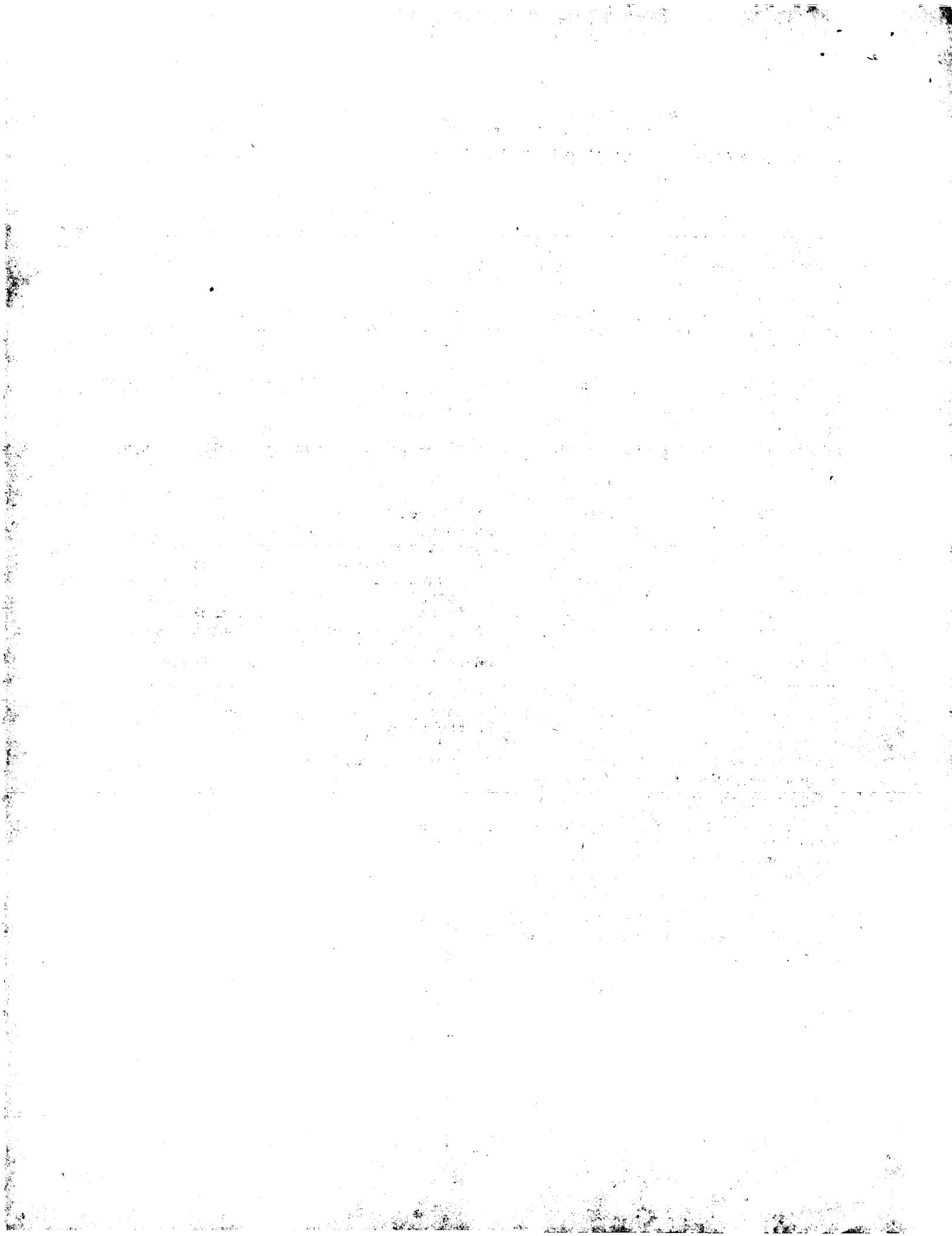
Derwent Class: P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: EPI; EngPI

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-348354

(43)公開日 平成4年(1992)12月3日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号 庁内整理番号  
7144-2H  
7144-2H

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08  
3 3 1  
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-137048

(22)出願日 平成3年(1991)5月14日

(71)出願人 000005496  
富士ゼロツクス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号  
(72)発明者 今井 孝史  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内  
(72)発明者 井上 敏司  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内  
(72)発明者 市村 正則  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内  
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー組成物

(57)【要約】

【目的】 小粒径ポリエステル樹脂を用いたトナー粒子の、帶電制御することにより、またフィルミングを防止することにより、環境条件、プリント枚数により画質変動がなく、高画質画像が得られる電子写真用トナー組成物を提供する。

【構成】 少なくとも、ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂と着色剤よりなる平均粒径が9μm以下のトナー粒子と、添加剤とよりなる電子写真用トナー組成物において、該添加剤として、カップリング剤によって表面処理を施したアモルファスチタニア微粒子と、疎水性シリカを併用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂と着色剤よりなる、平均粒径が9μm以下のトナー粒子と、添加剤とよりなる電子写真用トナー組成物において、該添加剤として、カップリング剤によって表面処理を施したアモルファスチタニア微粒子と、疎水性シリカ微粉末とを使用したことを特徴とする電子写真用トナー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真技術を応用した複写機、プリンター等に使用される電子写真用トナー組成物に関し、特に、帯電性が良好で、しかも、高画質が得られる電子写真用トナー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、電子写真法においては、カラー画像化が、重要な地位を占めつつある。それに伴ない、トナーの着色性や、その他の新たな問題が生ずるようになった。その1つとして、発色性の改善があげられている。発色性を良くするためには、低温定着性樹脂が必要であり、現在、その目的に適う樹脂として、ポリエステル樹脂が、広く使用されている。しかしながら、ポリエステル樹脂は、前述のように、発色性の改善には好ましいものであるが、保存性が悪く、また、帯電の環境依存性、即ち、高温高湿下、低温低湿化での帯電量の差が大きいという欠点を有している。現在、そのための研究が種々行われているが、未だ歴史が浅く、十分なものではない。例えば、従来、スチレンーアクリル系樹脂では、一応の成果を収めていた、帯電制御剤を内添する方法、外添剤を使用する方法、また、黒色トナーでは、カーボンブラックの特性を利用する方法、あるいはその分散状態を制御する方法は、ポリエステル樹脂には、必ずしも有効な手段ではなかった。

【0003】また、電子写真法では、近年、デジタル複写機が用いられるようになってきており、デジタル画像を現像することが行われている。このようなデジタル画像を現像するに当たっては、ドットを正確に再現することが必須であり、画像の高画質化が欠かせないものとなっている。この高画質化のために、トナーを小粒径化することが行われているが、小粒径に基づく問題が発生している。即ち、従来の通常粒子径では問題とならなかった、クリーニング性および転写性や流動性の悪化やトナー飛散が発生してしまう。特に、パインダー樹脂として、ポリエステルを用いた場合には、クリーニング性および転写性や流動性の悪化が著しく、良好な画像再現性が得られていなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この様な理由で、ポリエステル樹脂を用いた小粒径トナーでは、帯電制御および良好な画像再現性が重要な課題になっているが、現在

のところ、その課題を克服する帯電制御技術、また、その現像、転写を現像剤で制御する技術が得られていないのが現状である。本発明は、上記の実状に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、小粒径ポリエステル樹脂を用いたトナーの、帯電制御することにより、また、クリーニング性および転写性や流動性を制御することにより、環境条件、プリント枚数により画質変動がなく、高画質画像が得られる電子写真用トナー組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、トナーの添加剤として、カップリング剤によって表面処理を施したアモルファスチタニア微粒子と、疎水性シリカ微粉末とを使用することによって、上記目的が達成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の特徴は、少なくとも、ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂と着色剤よりなる平均粒径が9μm以下のトナー粒子と、添加剤とよりなる電子写真用トナー組成物において、該添加剤として、カップリング剤によって表面処理を施したアモルファスチタニア微粒子と、疎水性シリカ微粉末とを使用した電子写真用トナー組成物にある。

【0006】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明においては、添加剤として、疎水化されたアモルファスチタニアが用いられ、該アモルファスチタニアは、粒径に関しては、特に規定はないが、流動性向上の点で、平均粒径30nm以下のものが好ましい。

【0007】これは、次の検討結果によるものである。即ち、本発明者等は、従来、スチレンーアクリル系樹脂で一応成果を収めていた帯電制御手段を、種々検討した結果、これ等スチレンーアクリル系樹脂で用いられている帯電制御手段が、結着樹脂として、ポリエステル樹脂を用いる場合には、必ずしも有効でないことを見出したことに基づくものである。例えば、帯電制御剤を内添する方法は、その効果が見られず、また、帯電制御剤を外添する方法の場合も、疎水性シリカのみでは、環境による画像変動が大きく、また、疎水化されたチタニアでも、結晶性のものでは、プリント枚数を多くすると地力ブリ、トナークラウドを発生した。この結果に基づいて、本発明者等は、さらに研究を重ねた結果、ポリエステル樹脂の帯電制御には、疎水化されたチタニアでも、アモルファスのものが効果があることを見いだし、添加剤として、上記のように疎水化されたアモルファスチタニアを選択使用した。

【0008】さらに、ポリエステルを用いた小粒径トナーでは、クリーニング性および転写性や流動性を良好にするためには、アモルファスチタニアと疎水性シリカ微粒子とを併用することが必要である。この併用によって、トナーの感光体への付着を弱め、転写性を良好にすると共に、画像劣化が防止できる。ところで、この粒子

径効果、即ち、転写効率は、前記粒径30nm以下のアモルファスチタニアの微粒子を使用するほかに、粒径30nm以上の疎水性シリカと併用することが特に好ましい。本発明で使用するアモルファスチタニアは、粒径は、30nm以下のものが好ましい。例えば、出光興産(株)社製アモルファスチタニアUFPが好ましく使用される。

【0009】このアモルファスチタニアの疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニート系カップリング剤、ジルコアルミニウム系カップリング剤、シリコンオイル等の公知のものが使用できる。

【0010】また、疎水性シリカとしては、温式、乾式法いずれの方法で作成されるシリカでも使用でき、疎水化剤としては前述のごとく公知のものが使用できる。

【0011】本発明において、上記添加剤が外添されるトナー粒子は、少なくとも、ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂と着色剤よりなる、平均粒径が9μm以下の粒子からなる。

【0012】ポリエステル樹脂は、公知のものであれば如何なるものでもよいが、好ましくは、ビスフェノールAと多価芳香族カルボン酸とを主単体量成分とした重縮合物よりなる線状ポリエステル樹脂が好ましく使用できる。より具体的には、テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステルであって、軟化点100~125℃、ガラス転移点55~68℃、数平均分子量(3.3±0.3)×10<sup>3</sup>、重量平均分子量(9.1±0.4)×10<sup>3</sup>、酸価6~12、水酸基価25~40を示す樹脂が、特に好ましく使用できる。

【0013】ポリエステル樹脂と併用できる他の結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブリエン等の\*

#### A: (トナーの作成)

##### 線状ポリエステル樹脂

(テレフタル酸/ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線状マゼンタ顔料(C.I.ビグメントレッド57)

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して、d50=1.2μm、7μmのマゼンタトナー粒子を得た。

#### 【0016】B: (添加剤の作成)

添加剤a アモルファスチタニア(出光興産(株)社製、粒径20nm)100gに、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>10gをメタノール中で30分攪拌、濾過、乾燥後ピンミルで解碎した。

添加剤b 乾式シリカ(日本エロジル(株)社製、OX50、平均粒子径40nm)を、添加剤aと同様の方法で、ヘキサメチルジシラザン15gを用いて

\*モノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸デシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体等をあげができる。

【0014】また、トナー粒子の着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ビグメント・レッド48:1、C.I.ビグメント・レッド122、C.I.ビグメント・レッド57:1、C.I.ビグメント・イエロー97、C.I.ビグメント・イエロー12、C.I.ビグメント・ブルー15:1、C.I.ビグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。これ等トナー粒子には、所望により公知の帶電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。本発明においては、トナー粒子の平均粒径が9μm以下であることが必要である。平均粒径が9μmよりも大きくなると、高画質の画像が得られなくなる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

##### 実施例1

##### 100重量%

※状ポリエステル；Tg=62℃、Mn=4000、Mw=5000、酸価=12、水酸基価=25)

##### 3重量%

作成した。

添加剤c 結晶性チタニア(日本エロジル(株)社製、P-25、平均粒径30nm)を、添加剤bと同様の疎水化剤及び方法を用いて作成した。

#### 【0017】C: (外添トナー組成物の作成)

平均粒径7μmトナー粒子100重量部に対し、上記添加剤を、単独添加の場合には、1.4重量部、併用する場合は、各0.7重量部づつを添加し、ヘンシェルミキサーにてブレンドした。また、平均粒径1.2μmトナー粒子に対しては、粒径換算して、単独添加の場合には0.82重量部、併用する場合には、各0.41重量部づつを添加し、同様にヘンシェルミキサーにてブレンド

した。

【0018】D、(現像剤の調製)

メチルメタクリレート-スチレン共重合体で被覆した粒径約50μmのフェライトキャリアと、Cで得られた10種の外添トナー組成物を、トナー含有量6%の割合で、タンブラー-シェーカー-ミキサーで混合し、現像剤を調製した。これらの現像剤を使用して、有機感光体を使用した電子写真方式を応用し、高画質用プリンター(富士ゼロックス社製、FX-4105)を現像機部分のみを改造したものにより評価した。高温高湿環境(30℃、85%RH)及び低温低湿環境(10℃、30RH%)を含む、30000枚のプリントテストを実施し、環境変動に対する画質濃度の変動、ハーフトーン画質の粒状性、カブリによる画質劣化、及びクリーニング性に\*

\*について評価を行った。それらの結果を表1に示す。評価の判定基準は、次のようにして行った。

画像濃度環境変動：画像濃度は、X-Rite社製、X-Rite「R」404で測定した。○は、0.3以下の濃度変動幅のものあり、×は、0.3以上あったもの。

ハーフトーン粒状性：目視評価によるもので、○は、均一性良好のもの、×は、均一性不良のもの。

画像劣化：○は、カブリおよびトナークラウドが無いもの、×は、カブリおよびトナークラウドが発生したもの。

クリーニング性：クリーニング性良好のもの。クリーニング性に不良が発生したもの。

【0019】

【表1】

| トナー<br>粒子径 | 添加剤 | 画像濃度<br>環境変動 | ハーフトーン<br>粒状性 | 画像劣化 | クリーニング性 |
|------------|-----|--------------|---------------|------|---------|
| 7μm        | a   | ○            | ×             | ○    | ×       |
|            | b   | ×            | ○             | ○    | ○       |
|            | a+b | ○            | ○             | ○    | ○       |
|            | a+c | ×            | ○             | ×    | ○       |
| 12μm       | a   | ○            | ×             | ○    | ×       |
|            | b   | ×            | ×             | ○    | ○       |
|            | a+b | ○            | ×             | ○    | ○       |
|            | a+c | ×            | ×             | ×    | ○       |

上記表1の結果から明らかのように、本発明のトナー組成物の場合には、環境条件、プリント枚数により、画像変動がなく、高画質画像が得られることが分かる。

【0020】

【発明の効果】上記実施例の結果から明らかのように、本発明の電子写真用トナー組成物は、結着樹脂として、ポリエステル樹脂からなる小粒径のトナーであるにもかかわらず、前記添加剤を添加することにより、次に示す

顕著な効果を奏する。

- ①感光体へのトナーの付着力を低下させることができる。
- ②、クリーニング性に優れている。
- ③、転写不良によるハーフトーンの粒状(トナーの飛び散り)に優れている。
- ④、現像剤の帶電量が安定し、かつ、画像の再現性に優れている。

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】ポリエステル樹脂と併用できる他の結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα-メチ

レン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体等をあげることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

## A: (トナーの作成)

## 線状ポリエステル樹脂

(テレフタル酸/ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線\*)

## マゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド57)

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して、 $d_{50} = 12 \mu m$ 、 $7 \mu m$ のマゼンタトナー粒子を得た。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0018】 D. (現像剤の調製)

メチルメタクリレート-スチレン共重合体で被覆した粒径約 $50 \mu m$ のフェライトキャリアと、Cで得られた10種の外添トナー組成物を、トナー含有量6%の割合で、タンブラー・シェーカー・ミキサーで混合し、現像剤を調製した。これらの現像剤を使用して、有機感光体を使用した電子写真方式を応用し、高画質用プリンター(富士ゼロックス社製、FX-4105を現像機部分のみを改造したもの)により評価した。高温高湿環境(30

## 100重量%

\*状ポリエステル;  $T_g = 62^\circ C$ 、 $M_n = 4000$ 、 $M_w = 5000$ 、酸価=12、水酸価=25)

## 3重量%

$^\circ C$ 、85%RH)及び低温低湿環境(10°C、30RH%)を含む、30000枚のプリントテストを実施し、環境変動に対する画質濃度の変動、ハーフトーン画質の粒状性、カブリによる画質劣化、及びクリーニング性について評価を行った。それらの結果を表1に示す。評価の判定基準は、次のようにして行った。

画像濃度環境変動: 画像濃度は、X-Rite社製、X-Rite「R」404で測定した。○は、0.3以下の濃度変動幅のものであり、×は、0.3以上あったもの。

ハーフトーン粒状性: 目視評価によるもので、○は、均一性良好のもの、×は、均一性不良のもの。

画像劣化: ○は、カブリおよびトナークラウドが無いもの、×は、カブリおよびトナークラウドが発生したもの。

クリーニング性: ○は、クリーニング性良好のもの、×は、クリーニング性に不良が発生したもの。

## フロントページの続き

## (72)発明者 齋藤 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 杉崎 裕

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 三浦 優

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 武井 雅之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 芥澤 学

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 松岡 弘高

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

## (72)発明者 赤木 秀行

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**